



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 27 779 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 07.C 263/10**

⑲ Aktenzeichen: 100 27 779.9  
⑳ Anmeldetag: 7. 6. 2000  
㉑ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 27 779 A 1

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:  
Ströfer, Eckhard, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Pallasch, Hans-Jürgen, 67161 Gönheim, DE;  
Müller, Christian, 68167 Mannheim, DE; Sohn,  
Martin, Dr., 68229 Mannheim, DE; Penzel, Ulrich,  
Dr., 01945 Tettau, DE

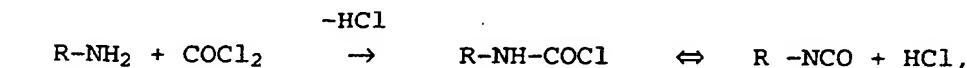
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ④ Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten
- ⑤ Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, das Isocyanat als Lösungsmittel verwendet und die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, wobei die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne ganz oder teilweise in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne zurückgeführt wird.

DE 100 27 779 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß Isocyanat als Lösungsmittel verwendet und die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, wobei die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne ganz oder teilweise in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne zurückgeführt wird.
- [0002] Es sind in der Literatur bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen beschrieben.
- [0003] D-11 92 641 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen unter Verwendung von dem Isocyanat als Lösungsmittel, welches in der Umsetzung hergestellt wird.
- [0004] D-22 52 068 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß Amin mit vorerhitztem Phosgen in Gegenwart eines Überschusses an Isocyanat bei solchen Temperaturen und Drücken zur Reaktion gebracht wird, daß eine homogene flüssige Phase vorliegt.
- [0005] JP-A-60/10774 offenbart eine Phosgenierung im Schleifenreaktor, umfassend Umpumpen einer isocyanathaltigen Mischung.
- [0006] WO 96/16028 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bevorzugt in einem Rohrreaktor in Gegenwart eines Isocyanats als Lösungsmittel für Phosgen, wobei das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Amin 4 : 1 bis 1 : 1 beträgt und das als Lösungsmittel eingesetzte Isocyanat feststofffrei ist und einen Wert für hydrolysierbares Chlor von kleiner 2% besitzt.
- [0007] Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bereitzustellen, welches es gestattet, den Reaktionsverlauf vorteilhaft zu beeinflussen und ferner Mischungseinrichtung, Reaktor und Rückführung in einer einzigen Reaktionsvorrichtung zu integrieren, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.
- [0008] Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß die Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in einer Reaktionskolonne erfolgt.
- [0009] Gegenstand der Erfindung ist folglich ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß Isocyanat als Lösungsmittel verwendet und die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, wobei die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne ganz oder teilweise in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne zurückgeführt wird.
- [0010] Bei der Herstellung von Isocyanat durch Umsetzung von einem Amin mit Phosgen bildet sich intermediär Carbamoylchlorid, das sich im Geschwindigkeit bestimmenden Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion zu Isocyanat und HCl zersetzt.



wobei R ein organischer Rest ist.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt nun eine einstufige Herstellung von Isocyanat in einer Reaktionskolonne. Dabei erfolgen in der Reaktionskolonne unterschiedliche Reaktionen. Zum einen wird durch Umsetzung von Amin mit Phosgen intermediär Carbamoylchlorid gebildet, zum anderen wird das intermediär gebildete Carbamoylchlorid gemäß vorstehender Gleichgewichtsreaktion zu den Produkten Isocyanat und HCl zersetzt und diese werden in der Reaktionskolonne fraktioniert. Folglich kann durch Entfernung des entstandenen HCl die Zersetzung von Carbamoylchlorid vorteilhaft auf die Seite des gewünschten Isocyanats verschoben werden.

[0012] Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden aromatische Amine, insbesondere solche der Diaminodiphenylmethanreihe oder deren höheren Homologen eingesetzt. Beispiele sind Methylendiphenylamin (einzelne Isomere, Isomeregemisch und/oder Oligomere davon), Toluylendiamin, n-Pentylamin, 6-Methyl-2-heptanamin, Cyclopentylamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, 2-Dimethylaminoethylamin, 2-Diisopropylaminoethylamin, C11-Neodiamin, Isophorondiamin, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im allgemeinen zur Herstellung von beliebigen Isocyanaten. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen(diphenylisocyanat) (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI) angewandt werden.

[0014] Das als Lösungsmittel verwendete Isocyanat ist bevorzugt das herzustellende Isocyanat. Alternativ können jedoch auch andere geeignete Isocyanate, gegebenenfalls auch im Gemisch, als Lösungsmittel verwendet werden.

[0015] Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches inertes Lösungsmittel beigelegt werden. Dieses zusätzliche inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan, Diethyldisophtalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Bodenkolonne als Reaktionskolonne verwendet, wobei Siebböden, Ventilböden oder Glockenböden handelsüblicher Ausführung verwendet werden können. Gegebenenfalls können diese Böden durch separate Verweilzeitbehälter ergänzt werden. Die theoretische Trennstufenzahl der Reaktionskolonne liegt in der Regel bei 5 bis 60, bevorzugt bei 20 bis 35.

[0017] Die für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafte Temperatur hängt unter anderem von der Art der Reaktionskolonne und dem herzustellenden Isocyanat ab. Im allgemeinen liegt in der Reaktionskolonne eine Temperatur zwischen -20°C und 300°C, bevorzugt zwischen 10°C und 200°C und besonders bevorzugt zwischen 80°C und 170°C vor. Ferner liegt im allgemeinen in der Reaktionskolonne ein Absolutdruck zwischen 0,2 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 25 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 17 bar vor.

[0018] Die Verweilzeit der Flüssigkeit in den Füllkörpern, Packungen oder Böden der Reaktionskolonne liegt zwischen einigen Sekunden bis hin zu einer Stunde, bevorzugt im Bereich von 2 sec bis 2500 sec, je Trennstufe. Sie muß

nicht auf allen Böden identisch sein. Die Gesamtverweilzeit der Flüssigkeit beträgt üblicherweise 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 30 Minuten. Im allgemeinen ist es bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen.

[0019] Alternativ zu einer Bodenkolonnen kann auch eine Füllkörper- und Packungskolonnen zum Einsatz kommen, wobei durch entsprechende konstruktive Auslegung der Kolonneneinbauten die bevorzugten Trennstufen und Verweilzeiten erreicht werden können. Besonders geeignet sind spezielle Kolonnenpackungen, die in Teilbereichen eine Sprudelschicht mit erhöhtem Flüssigkeitsinhalt und gleichzeitig eine hohe Trennstufenzahl ermöglichen. Diese Packungen ermöglichen es aufgrund ihrer Charakteristik, durch Änderung der Heizleistung um etwa 10% die Verweilzeit der Flüssigkeit um etwa den Faktor 3 zu verändern. Auf diese Weise kann die Verweilzeit während des Betriebs der Anlage hinsichtlich Durchsatz und Selektivität optimiert werden.

[0020] Fig. 1 und 2 veranschaulichen einen bevorzugten Aufbau einer Reaktionskolonne für das erfindungsgemäße Verfahren. In den Figuren bedeutet:

- 1 Reaktionskolonne
- 2 Kopf der Reaktionskolonne
- 3 Kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne
- 4 Zugabestelle Amin
- 5 Mischvorrichtung
- 6 Zugabestelle Phosgen
- 7 Entnahmestelle Produkt
- 8 Zugabestellen Lösungsmitteldampf
- 9 Rückführung der kondensierten Phase (3)
- 10 Zugabestelle für rückgeführte kondensierte Phase (3)
- 11 Pumpe
- 12 Wärmetauscher
- 13 Entnahmestelle HCl und Phosgen

[0021] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Fig. 1 veranschaulicht.

[0022] Es wird üblicherweise Isocyanat als Lösungsmittel vorgelegt. Am untersten Boden der Reaktionskolonne (Sumpf) wird über eine geeignete Mischvorrichtung das Amin, das gegebenenfalls in einem zusätzlichen inerten Lösungsmittel gelöst ist, zu dem Isocyanat gegeben. In einem darüber liegenden Boden wird üblicherweise der Phosgenstrom eingespeist und im Isocyanat gelöst. Phosgen gelangt in den untersten Boden und setzt sich mit dem Amin zu überwiegend Carbamoylchlorid um. Die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne wird ganz oder teilweise entnommen und in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne, bevorzugt am obersten Boden, wieder eingespeist, d. h. es erfolgt eine Rückführung der kondensierten Phase am Sumpf der Reaktionskolonne, die nicht über den Phasenübergang Kondensat/Gasphase verläuft. Im Verstärkungsteil der Reaktionskolonne erfolgt im allgemeinen eine Zersetzung von Carbamoylchlorid in Isocyanat und HCl und eine Fraktionierung von Isocyanat und HCl. Während Isocyanat und gegebenenfalls noch nicht zersetztes Carbamoylchlorid üblicherweise in den Abtriebsteil der Reaktionskolonne gelangen, kann HCl und überschüssiges Phosgen am Kopf der Reaktionskolonne entfernt werden. Das entfernte Phosgen kann nach Abtrennung von HCl der Reaktionskolonne wieder zugeführt werden. Der Produktaustrag erfolgt üblicherweise oberhalb der Phosgenzugabestelle.

[0023] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Fig. 2 veranschaulicht. Am Sumpf der Reaktionskolonne wird Phosgen eingespeist und im Isocyanat gelöst. Die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne wird entnommen, mit dem Amin, das gegebenenfalls in einem zusätzlichen inerten Lösungsmittel gelöst ist, über eine geeignete Mischvorrichtung gemischt und in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne, bevorzugt am obersten Boden, wieder eingespeist. Im Verstärkungsteil der Reaktionskolonne erfolgt im allgemeinen eine vorstehend erläuterte Zersetzung von Carbamoylchlorid in Isocyanat und HCl und eine Fraktionierung dieser Bestandteile. Der Produktaustrag erfolgt üblicherweise oberhalb der Phosgenzugabestelle oder am Sumpf der Reaktionskolonne.

[0024] Zum Ausstrippen von HCl und Phosgen kann es vorteilhaft sein, an verschiedenen Stellen der Reaktionskolonne ein zusätzliches inertes Lösungsmittel dampfförmig zuzugeben. Das zusätzliche inerte Lösungsmittel kann an jeder beliebigen Stelle der Reaktionskolonne zugegeben werden. Bevorzugt erfolgt eine Zugabe im Bereich Abtriebsteil oder Sumpf. Ferner kann das dampfförmig zugegebene zusätzliche inerte Lösungsmittel vorteilhaft zur Regelung der Wärmezufuhr verwendet werden. Je nach Art des Lösungsmittels und des herzustellenden Isocyanats wird das zusätzliche Lösungsmittel üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 70°C bis 250°C, bevorzugt von 90°C bis 170°C zugeben.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der Energiehaushalt der Reaktionskolonne durch Verwendung von Erhitzern und Zwischenerhitzern auf den Böden der Reaktionskolonne zusätzlich geregelt werden.

[0026] Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Produkt inertes Lösungsmittel, Carbamoylchlorid und/oder Phosgen enthalten und nach den bekannten Methoden weiterverarbeitet werden (siehe z. B. WO 99/40059). Ferner kann es vorteilhaft sein, das Produkt bei Entnahme über einen Wärmetauscher zu leiten.

[0027] Unter Verstärkungsteil der Reaktionskolonne wird im Rahmen dieser Erfindung der obere Teil der Reaktionskolonne, der sich unterhalb des Kopfes der Reaktionskolonne befindet, verstanden. Der Verstärkungsteil kann einen oder mehrere Böden oder Trennstufen umfassen. Unter Abtriebsteil der Reaktionskolonne wird im Rahmen dieser Erfindung der untere Teil der Reaktionskolonne, der sich oberhalb des Sumpfes befindet, verstanden. Der Abtriebsteil kann einen oder mehrere Böden oder Trennstufen umfassen.

[0028] Das Amin kann in Substanz oder im Gemisch mit einem zusätzlichen inerten Lösungsmittel in die Reaktionskolonne eingebracht werden. Es ist vorteilhaft, das Amin an der Zulaufstelle möglichst intensiv mit der Flüssigkeit in der Reaktionskolonne zu vermischen. Bevorzugt wird das Amin hochturbulent durch Eindüsen oder angeflanschte externe

Mischkreise, die mit dynamischen oder statischen Mischern ausgestattet sind, in die Reaktionskolonne eingespeist. Es kann weiterhin vorteilhaft sein, Anteile der Flüssigkeiten, die sich bereits in der Reaktionskolonne befinden, aus dieser zu entnehmen und sie über eine eigene Mischeinrichtung, bevorzugt eine Mischdüse, eine Mischpumpe oder einen statischen Mischer, mit dem Amin zu vermischen.

5 [0029] Wird das Amin in einem zusätzlichen inerten Lösungsmittel gelöst eingesetzt, so beträgt die Konzentration desamins in dem Lösungsmittel üblicherweise 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%.

[0030] Das Phosgen wird dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise in Lösung, bevorzugt in Chlorbenzol, zugegeben. Alternativ kann es auch gasförmig zugesetzt werden.

10 [0031] Im allgemeinen beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren das Mengenverhältnis von Phosgen : Aminogruppen (Gewichtsanteile) 1–25 : 1, bevorzugt 2–10 : 1.

[0032] Das molare Mengenverhältnis rezykliertes Isocyanat : Aminogruppen beträgt im allgemeinen 1–6 : 1, bevorzugt 2–4 : 1.

15 [0033] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen insbesondere in dem geringen apparativen Aufwand, da in einer einzigen Vorrichtung die Umsetzung von Amin und Phosgen zu Carbamoylchlorid, die Zersetzung von Carbamoylchlorid zu Isocyanat und HCl in einer Gleichgewichtsreaktion und die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Isocyanats durch Entfernen von HCl kontinuierlich erfolgen kann. Weitere Vorteile sind eine geringe Aminhydrochlorid- und Harnstoffbildung, reduzierter Phosgen-Holdup und ein gegebenenfalls geringer Phosgenüberschuß. Dadurch ist das Verfahren sowohl aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten als auch aus Aspekten der Arbeitssicherheit vorteilhaft.

#### 20 Patentansprüche

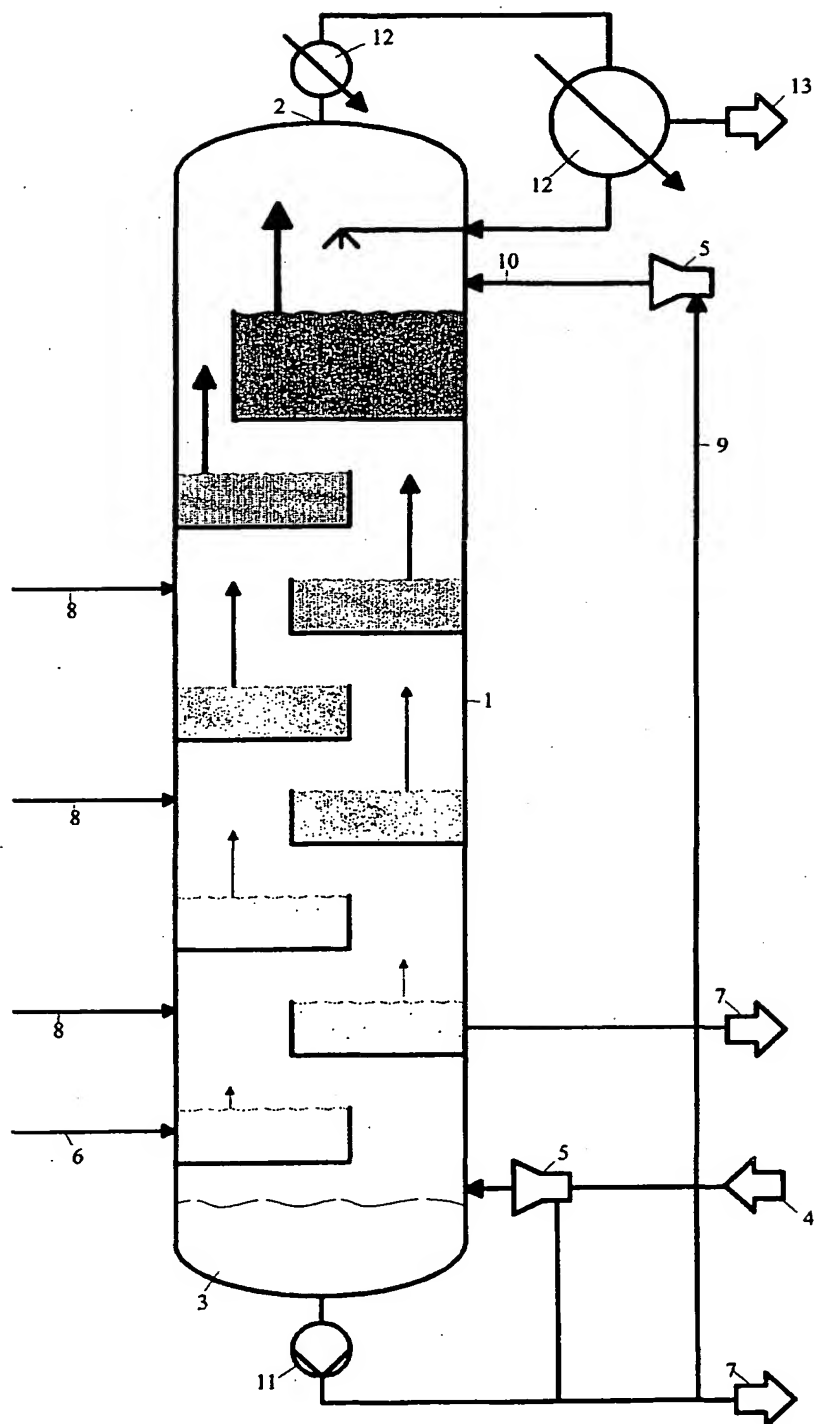
- 25 1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Isocyanat als Lösungsmittel verwendet und die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, wobei die kondensierte Phase am Sumpf der Reaktionskolonne ganz oder teilweise in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne zurückgeführt wird.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskolonne eine theoretische Trennstufenzahl von 5 bis 60 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionskolonne eine Temperatur zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  und ein Absolutdruck zwischen 0,2 bar und 60 bar vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein inertes Lösungsmittel eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin aus Methylendi(phenylamin) oder Toluylendi(amin) ausgewählt ist.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosgen im Abtriebsteil oder im Sumpf der Reaktionskolonne zu dem Isocyanat gemischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Produktaustrag im Abtriebsteil oder im Sumpf der Reaktionskolonne erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin zur kondensierten Phase am Sumpf der Reaktionskolonne gemischt wird.
- 40 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin zur in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne ganz oder teilweise zurückgeführten kondensierten Phase gemischt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung von Amin mit Phosgen als Zwischenprodukt Carbamylchlorid entsteht, wobei das Carbamylchlorid in der Reaktionskolonne zu Isocyanat und HCl umgesetzt wird und eine Fraktionierung von Isocyanat und HCl erfolgt.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

Figur 1



Figur 2

